

BEDEUTUNG VON KALK IN DER RAUCHGASREINIGUNG UND IN RESTSTOFFEN VON VERBRENNUNGSANLAGEN

Dipl.-Ing. N. Peschen

1. Einleitung

Durch die Großfeuerungsanlagenverordnung und die TA-Luft werden für die sauren Schadstoffe in Abgasen - SO_2 , HCl , HF etc. - die einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben. Kalkprodukte als basische Sorbenzien sind für die Bindung dieser sauren Schadgase bestens geeignet. Die Kalkindustrie ist bemüht, ihre Produkte den vielfältigen Anforderungen der Abgasreinigung anzupassen. In diesem Zusammenhang wird auf die Untersuchungen an Karbonatgesteinsmehlen für Naßwaschverfahren zur Rauchgasentschwefelung (1, 2, 3) und die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Hydrat großer Oberfläche, das für Trockensorptionsprozesse genutzt werden kann (4), hingewiesen. Die chemische Zusammensetzung der bei den unterschiedlichen Abgasreinigung anfallenden Rückstände schwankt in weiten Grenzen, wobei an die Calciumkomponente, die Schadstoffe als Sulfat, Sulfit, Chlorid, Fluorid etc. gebunden und somit in den Rückständen enthalten ist.

Nach der TA-Abfall liegt das Hauptaugenmerk auf der Rückstandsverwertung, wobei man bemüht ist, die Rückstände weiteren Verwendungen zuzuführen. Dies scheint am einfachsten möglich, für die chloridarm gewaschenen Calciumsulfate aus der nassen Rauchgaswäsche (REA-Gips) (5). Möglichkeiten der Wiederverwertung zeichnen sich auch für die verschiedenen Steinkohleflugaschen (6) sowie die Aschen aus der zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) (7) ab. Die Verwertung von calciumsulfithaltigen Rückständen, wie sie aus Sprühsorptions- und Trockensorptionsverfahren bei der Reinigung von Rauchgasen anfallen, ist ohne Nachbehandlung nicht möglich (8).

Nicht einfacher scheint die Beseitigung bzw. Verwertung der calciumchloridhaltigen Rückstände aus Müllverbrennungsanlagen (MVA). Eine Verwertung dieser Stoffe, z.B. als Zuschlagsstoff für Beton, scheitert an der unzulässig hohen Chloridkonzentration. Darüber hinaus macht die hohe Wasserlöslichkeit eine Verwendung im Straßenbau problematisch, weil die Eluate unkontrolliert ins Grundwasser gelangen können. Ferner verbieten die

Schwermetallgehalte den Einsatz dieser Stäube als Beschleuniger für früh tragende Untertagebaustoffe.

2. Verfahren der Abgasreinigung

In der Tabelle 1 sind die Verfahren zur Abgasreinigung mit Kalkprodukten aufgeführt. Wir unterscheiden hierbei zwischen der Haus- und Sondermüllverbrennung sowie der Verbrennung von Stein-/Braunkohle.

Bei der Haus- und Sondermüllverbrennung entstehen als saure Schadgase vorwiegend HCl, SO₂ und HF. Zur Abscheidung dieser gasförmigen Schadstoffe werden 3 Verfahrensvarianten eingesetzt werden:

- das Naßwaschverfahren
- das Quasi-Trockenverfahren und
- das Trockenverfahren

Naßwaschverfahren:

Zur Schadgasabscheidung wird eine Waschflüssigkeit mit dem zu reinigenden Abgas in Kontakt gebracht (9). Die abzuscheidenden Schadstoffkomponenten werden von der Waschflüssigkeit aufgenommen. Maßgebend für die Absorption sind die für den Stoffübergang zur Verfügung stehenden Austauschflächen, die Verweilzeit im Absorptionsraum, die Art der Waschflüssigkeit zur Erzeugung einer hohen Konzentrationsdifferenz und der Stoffübergangskoeffizient. Zur Neutralisation der sauren Waschwässer wird in der Regel Kalkmilch eingesetzt. Die bei der Naßwäsche anfallenden Wasser gesättigten Reingase haben eine Temperatur von etwa 60 °C und müssen in den meisten Fällen erwärmt werden, was zum einen durch Mischen mit Heißgasen oder zum anderen über Rohgas-/Reingaswärmetauscher erreicht wird.

Quasi-Trockenverfahren:

Bei dieser Verfahrensvariante wird das Absorbens, Kalkmilch, in einen Sprühturm eingedüst (10, 11, 12, 13). Das Verfahren wird so geführt, daß die Schadgase gebunden und gleichzeitig das überschüssige Wasser verdampft wird, wodurch die Gastemperatur abgesenkt wird. Die trockenen Reaktionsprodukte und der Flugstaub werden in einem nachgeschalteten Elektro- oder Gewebefilter abgeschieden.

Trockenverfahren:

Beim Trockenverfahren wird in dem Rauchgasstrom trockenes Kalkhydrat eingeblasen (14, 15, 16, 17). Die zu reinigenden Rauchgase werden in der Regel in einem Verdampfungskühler auf eine Temperatur von etwa 180 °C konditioniert. Danach wird Calciumhydroxid eingeblasen und es kommt zu Reaktionen mit den gasförmigen Schadstoffen. Um die Grenzwerte der TA-Luft einzuhalten, muß Kalkhydrat überstöchiometrisch dosiert werden. Die trockenen Reaktionsprodukte werden anschließend auf Elektro- oder Gewebefilter abgeschieden, wobei sich das Gewebefilter infolge einer Nachreaktion zur Verbesserung der Abscheideraten bewährt hat.

Rauchgasentschwefelung in Kraftwerken

Bei der Verbrennung von Stein-, Braunkohle und Öl bestehen die sauren Schadstoffkomponenten vorwiegend aus Schwefeldioxid. Bei Großfeuerungsanlagen wird in der Bundesrepublik Deutschland zur Entschwefelung vorwiegend das Naßwaschverfahren mit gebranntem Kalk oder Kalksteinmehl als Sorbenz eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden die sauren Schadgase und hierbei vorwiegend Schwefeldioxid bei pH-Werten von 4,5 - 6,5 zu Calciumsulfit bzw. nach der Oxidation zu Gips umgesetzt.

Beim Quasi-Trockenverfahren, das vorwiegend für die kleinere bis mittelgroße Kesseleinheiten zur Anwendung kommt, wird, wie bereits bei der Verbrennung von Haus- und Sondermüll beschrieben, Kalkmilch in einen Sprühturm eingedüst. Die Reaktionsprodukte können trocken als Calciumsulfat/Calciumsulfitgemisch aus dem Prozeß abgetrennt werden.

Beim Trockenadditivverfahren wird das Kalkadditiv entweder zusammen mit der Kohle in den Brennraum oder alleine in den Verbrennungsraum eingedüst. Nach Laboruntersuchungen bzw. halbtechnischen Untersuchungen an der TU Clausthal (18) läßt sich im Temperaturbereich von 850 - 1100 °C Schwefeldioxid mit Kalkhydrat bzw. Kalksteinmehl mit hoher Effizienz abscheiden. Bei Ca/S-Verhältnissen bei Kalkhydrat von 1,5 und bei Kalksteinmehl von 2,5 sind bereits über 60 % Entschwefelungsgrad möglich. Die erforderliche Verweilzeit unter idealen Bedingungen für beide Additive im Kessel beträgt bei Kalksteinmehl 0,5 und bei Kalkhydrat etwa 0,2 sec.

Eine umweltfreundliche Verbrennung von Stein- und Braunkohle erfolgt in der Wirbelschicht. Hier wird bei einer Verbrennungstemperatur von etwa 800 - 900 °C die Emission von NO_x im Vergleich zur Staub- und Schmelzkammerfeuerung deutlich gesenkt. Darüber hinaus läßt sich in diesem Temperaturbereich eine Direktentschwefelung mit Calciumcarbonat als Sorbenz während des Verbrennungsprozesses durchführen. Es entstehen dabei calciumsulfathaltige- bzw. CaO-haltige Flugaschen.

Eine weitere Variante der Wirbelschichtfeuerung ist die zirkulierende Wirbelschicht, die zum einen zur Verbrennung, zum anderen aber auch als Abgasreinigungsverfahren eingesetzt wird.

3. Kalkprodukte, Vorkommen, Eigenschaften, DIN-Normen

Kalkstein ist in der Bundesrepublik Deutschland in verschiedenen Erdzeitaltern überwiegend biogen, d.h. aus den Schalen und Skeletten im Meer lebender Organismen oder chemisch durch den Abbau lokal übersättigter Lösungen entstanden. Durch die günstige Verteilung der Lagerstätten können alle Anwender in der Bundesrepublik Deutschland schnell und preiswert mit Kalkprodukten beliefert werden. Zur Erzeugung der unterschiedlichen Kalkprodukte werden folgende Verfahrensstufen unterschieden:

- Gewinnung, Aufbereitung und Veredlung des Rohsteines
- Herstellung und Veredlung des Branntkalkes
- Herstellung des Kalkhydrates

Für die Abgasreinigung in Müllverbrennungsanlagen werden ausschließlich Branntkalke (CaO) und Kalkhydrate (Ca(OH)_2) eingesetzt. Für die Entschwefelung in Kraftwerken wird neben diesen beiden Produkten auch Kalksteinmehl (CaCO_3) eingesetzt.

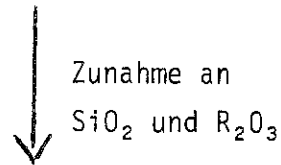
Die Anforderung an die Qualität der Kalkprodukte sind je nach Anwendungsbereich sehr unterschiedlich. Die unterschiedlichen Qualitätsanforderungen sind zum Teil in Normen, in vielen Fällen aber auch in den Lieferbedingungen zwischen dem Hersteller und dem Verbraucher verankert. Die grundlegenden Anforderungen und die Begriffe der unterschiedlichen Kalkarten sind in den ältesten Kalknorm, der Baukalk-Norm DIN 1060, festgelegt.

Da die dort angegebenen Definitionen und die allgemeinen Anforderungen, die die Basis für andere Anwendungsbereiche darstellen, soll diese näher erläutert werden. Zunächst die Definition der verschiedenen Kalkarten:

Kalke enthalten als analytischer Hauptbestandteil die Oxide des Calciums (CaO), Magnesiums (MgO), Siliciums (SiO_2), Aluminiums (Al_2O_3) und Eisens (Fe_2O_3). Aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften unterscheidet man die folgenden Baukalkarten mit der Zunahme der Nebenbestandteile des Ausgangsgesteins.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften unterscheidet man die folgenden Baukalkarten mit der Zunahme der Nebenbestandteile des Ausgangskalksteins:

- a) Weißkalk (Dolomitkalk)
- b) Wasserkalk
- c) Hydraulischer Kalk
- d) Hochhydraulischer Kalk



Für den Einsatz in der Abgasreinigung kommen nur die unter den Punkten a) und b) aufgeführten Kalke in Frage.

Unter Weißkalk versteht man einen möglichst reinen kohlen-sauren Kalk (CaCO_3), der durch Brennen unterhalb der Sintergrenze hergestellt worden ist. Als Dolomitkalk bezeichnet man einen aus dolomitischen Kalkstein gewonnenen Kalk ($\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$). Wasserkalk wird aus mergeligem Kalkstein durch Brennen unterhalb der Sintergrenze hergestellt.

Die wichtigsten Anforderungen, die sich aus der Baukalknorm für den Anwendungsbereich der Rauchgasreinigung ergeben, sind

1. die Anforderungen an den Mindest-CaO-Gehalt und die Begrenzung des MgO-, CO_2 -, SO_3 -Gehaltes
2. die Kornfeinheit (Sieb 0,63 mm und Sieb 0,1 mm)
3. die Reaktionsfähigkeit (Naßlöschkurve).

Eine andere wichtige Norm ist die DIN 19611. Sie regelt ausschließlich den Anwendungsbereich der Weißkalke für die Trink- und Brauchwasseraufbereitung. Hier wird im wesentlichen der Mindestanteil des löslichen Calciumhydroxids bzw. Calciumoxids für Weißfeinkalke und Weißkalkhydrate, ausgedrückt über das Säureäquivalent, festgelegt (s. Tabelle 2).

Da Kalkgesteine als biogene und chemische Meeressedimente entstanden sind, sind sie gegenüber anderen Gesteinen im geochemischen Mittel an Spurenelementen abgereichert. Sie können somit z.B. direkt bei der lebenswichtigen Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Die Tabelle 3 zeigt, daß die Schwermetallgehalte in den Kalkprodukten für die Trinkwasseraufbereitung deutlich unter den gesetzlich geforderten Grenzwerten liegen.

In der Tabelle 3 sind darüber hinaus die geochemischen Mittelwerte weiterer Schwermetallgehalte in Kalkprodukten aufgeführt, die, wie eigene Messungen zeigen (19), für Kalkprodukte im Umweltschutzbereich eher zu hoch angesetzt sind.

4. Anforderungen an die Kalkprodukte für die Abgasreinigung

4.1 Naßwaschverfahren hinter Müllverbrennungsanlagen

Die beim Naßwaschverfahren hinter Müllverbrennung anfallenden sauren Waschwässer enthalten als Reaktionsprodukte in der Hauptsache Chloride, Sulfate und Fluoride sowie Schwermetallionen. Eine Neutralisation kann mit Kalkmilch oder mit Natronlauge durchgeführt werden. Wie aus der Abbildung 1 ersichtlich wird, besitzen Feinkalk und Kalkhydrat das höchste Neutralisationsvermögen. Beim Kostenvergleich auf der Basis der Wirksamkeit der Neutralisationsmittel spricht daher für den Einsatz von Kalk (s. Abb. 2).

Mit der Neutralisation können gleichzeitig im Abwasser vorhandene Schwermetallverbindungen mit abgeschieden werden. Hierbei hat sich in der Praxis ein pH-Wert von 9 als optimal erwiesen (s. Abb. 3).

Die Verwendung von Kalk zur Neutralisation hat darüber hinaus den Vorteil, daß im Waschwasser gelöste Anionen, wie Sulfate und Fluoride mit abgetrennt werden können (20, 21). Untersuchungen (22, 23) haben

darüber hinaus gezeigt, daß eine weitergehende Sulfatabscheidung unterhalb des Löslichkeitsproduktes von Gips mittels einer Kalk/Calciumaluminatfällung möglich ist. Hierbei kommt es durch die Bildung von Calciumaluminatmonosulfathydrat zu geringen Sulfatablaufkonzentrationen, die deutlich unterhalb der geforderten 400 - 600 mg/l liegen. Durch diese weitergehende Sulfatabscheidungsstufe werden darüber hinaus noch Schwermetallionen, wie auch Fluoridionen weiter gesenkt. Entsprechende Untersuchungen mit synthetisch hergestellten Abwässern, Abwässern aus der Batterieproduktion, der Glasindustrie, der Rauchgasentschwefelung nach Naßwaschverfahren sowie Abwässern aus der Deponie zeigten erfolgsversprechende Ergebnisse. Nach umfangreichen, halbtechnischen Untersuchungen steht der großtechnische Betrieb noch aus.

Eine Abbildung einer weitergehenden Sulfatabscheidung mittels Kalk/Calciumaluminatfällstufe zeigt die Abbildung 4.

Problematisch ist die Abscheidung von Quecksilber aus dem Waschwasser. Hier hat nach den Erfahrungen der Müllverbrennungsanlage in Bamberg eine Zugabe von TMT 15 sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Es konnten Quecksilberablaufkonzentrationen weit unterhalb der geforderten Grenzwerte erreicht werden (24).

Die erforderlichen Reaktionszeiten für die Neutralisation werden von der Qualität der eingesetzten Kalkmilch beeinflusst. Die Umsatzgeschwindigkeit ist nach unseren Untersuchungen (25) entscheidend von der Korngrößenverteilung der Kalkmilch abhängig. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Herstellung von Kalkmilch aus Feinkalk unter definierten Löschbedingungen deutlich reaktivere Kalkhydratsuspensionen ergibt, als vergleichsweise Suspensionen aus im Werk trocken gelöschten Kalkhydraten.

Ab einem Kalkverbrauch > 500 t/a ist der Einsatz von Feinkalk und die Herstellung der Kalkmilch in der Müllverbrennungsanlage unter wirtschaftlichen Bedingungen günstiger. Bei Einhaltung gewisser Toleranz-

werte, hier ist insbesondere der Sulfatgehalt und die Härte von Bedeutung, und unter Berücksichtigung einer optimalen Löschtemperatur des Feinkalkes von etwa 70 °C erhält man eine sehr reaktive Kalkmilch. Die Verwendung einer intensiven Löschanlage mit hoher Scherkrafteinwirkung auf die im Löschprozeß befindliche Suspension kann die Reaktivität noch weiter erhöht werden (26).

Im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsvorhabens wurden im Betrieb befindliche Feinkalklöschanlagen im Hinblick auf die Reaktivität der hergestellten Kalkhydratsuspensionen untersucht. Dabei wurden folgende Löschanlagen einer näheren Betrachtung unterzogen:

- Pastenlöscher
- Chargenlöscher
- Durchlauflöscher

In der Tabelle 4 ist ein Vergleich der aus Branntkalk in technischen Löschanlagen hergestellten Kalkmilch mit einer nach einem standardisierten Löschverfahren (NLK) hergestellten Kalkmilch aufgeführt. Hierbei wird zwischen den unterschiedlichen Löschverfahren unterschieden. Bei der Bewertung wurde die Reaktivität mittels Labornaßlöschkurvenverfahren unter Verwendung von destilliertem Wasser als 100 % angesetzt. Aus den aufgeführten Daten wird folgendes deutlich:

- Die in technischen Löschanlagen hergestellten Kalkmilchqualitäten sind deutlich günstiger als die im Labormaßstab hergestellten Kalkmilchqualitäten. So werden im Pastenlöscher durchweg höhere spezifische Oberflächen gemessen. Ein Vergleich zwischen der spezifischen Oberfläche bei Verwendung der Labornaßlöschkurve mit destilliertem Wasser zur Labornaßlöschkurve mit Löschwasser aus der technischen Anlage zeigt mit Ausnahme der Anlage 1a eine Verschlechterung der Kalkqualität.
- Das Ablöschverhalten, angegeben in t_u -Wert in min und T_{\max} -Wert in °C verändert sich ebenfalls beim Vergleich der Labormethoden durch die Zugabe des Betriebswassers.

- Deutlich ungünstiger wirkt sich der Chargenlöschbetrieb auf die Kalkmilchqualität aus. Im Vergleich zur Labormethode weisen die Kalkmilchqualitäten mit der Ausnahme der Anlage 5 und 6 deutlich schlechtere spezifische Oberflächen auf. Durch das Löschwasser wird hier ebenfalls, wie bei dem Pastenlöscher das Ablöschverhalten des Feinkalkes im Hinblick auf die Qualität der Kalkmilch, aber auch im Hinblick auf das Ablöschverhalten verschlechtert.
- Durchlauflöschanlagen produzieren eine reaktive Kalkmilch. Im Vergleich zur standardisierten Labormethode werden deutlich höhere Kalkmilchqualitäten in der technischen Löschanlage gemessen. Wie bereits bei den zwei anderen Lösungsverfahren aufgezeigt, wird durch das Betriebslöschwasser die Kalkmilchqualität geringfügig verschlechtert:

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen empfehlen wir bei der Investition von Löschanlagen Durchlauflöschanlagen bzw. Pastenlöscher.

Auf die SO_2 -Abscheidung bei Stein- bzw. Braunkohle und Öl gefeuerten Kesseln nach dem Naßwaschverfahren wird in diesem Vortrag nicht eingegangen. Da die aus diesem Prozeß anfallenden Gipse in der Baustoff- und Zementindustrie verwertet werden und hohen Qualitätsanforderungen unterliegen, werden an die Einsatzstoffe Branntkalk, Kalkhydrat und Kalksteinmehl ebenfalls sehr hohe Anforderungen gestellt, die aber von der Kalkindustrie im Regelfall erfüllt werden können.

4.2 Quasi-Trockenverfahren

Bei dieser Verfahrensvariante wird Kalkmilch als Neutralisationsmittel in einen Sprühturm eingedüst. Hierbei kommt es zur Reaktion mit den Schadstoffbestandteilen. Die Gastemperatur wird entsprechend der Kalkmilchkonzentration abgesenkt. Die trockenen Reaktionsprodukte und der Flugstaub werden in einem nachgeschalteten Elektro- oder Gewebefilter abgeschieden. In der Abbildung 5 sind die zwischen Schadgase und Additiv ablaufenden Summenreaktionen zusammengestellt. Es entstehen dabei Reaktionssalze und Wasserdampf. Bezüglich der Reaktionsfähigkeit mit unterschiedlichen Schadgasbestandteilen gilt die Reihenfolge $\text{SO}_3 > \text{HF} > \text{HCl} > \text{CO}_2$.

In der Abbildung 6 sind die Abscheidungen von HCl in Abhängigkeit von der Additivart und Zugabe und in Abhängigkeit von der HCl-Eingangskonzentration dargestellt. Obgleich andere Sorbenzien, wie z.B. Natronlauge, eine höhere HCl-Abscheiderate ermöglichen, werden dennoch aus wirtschaftlichen Gründen auf fast allen Müllverbrennungsanlagen Verfahren auf Kalkbasis betrieben. Es wird deutlich, daß mit steigender HCl-Eingangskonzentration die HCl-Abscheidung verbessert wird. Einen wichtigen Einfluß auf die Abscheidung hat die Reaktionstemperatur und die nachgeschaltete Abscheidung der Reaktionsprodukte. Mit steigender Temperatur nimmt die Sorptionsleistung ab. Beim Einsatz eines Gewebefilters ist eine Steigerung der Abscheideleistung durch Nachreaktionen im Filterkuchen möglich.

Beeinflußt wird die Quasi-Trockensorption ebenfalls von der Reaktivität der Kalkhydratsuspension. Hier sind an die Kalkqualität und an deren Korngrößenverteilung und daraus folgend an deren Reaktionsoberfläche hohe Anforderungen zu stellen, da ein schnelles Auflösen des Calciumhydroxides die für die Reaktion benötigte Calciumionenkonzentration innerhalb der kurzen Reaktionszeit ermöglicht. Bei der Herstellung von Kalkmilch aus Feinkalk sind deshalb die unter Punkt 4.1 genannten Voraussetzungen zum Ablöschen des Feinkalkes zu beachten.

Dieselbe Verfahrenstechnik des Quasi-Trockenverfahrens wird auch zur Reinigung von schwefeldioxidhaltigen Abgasen hinter Stein- oder Braunkohle beheizten Kesseln angewandt. Die hierbei anfallenden Calciumsulfit- bzw. Calciumsulfatrückstände werden mittels Elektro- bzw. Gewebefilter aus dem Prozeß entfernt.

4.3 Trockenverfahren

Beim Trockenverfahren wird in das Rauchgas das Additiv trocken eingeblasen und die Schadgase im Abgas gebunden. Aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen und der damit verbundenen größeren Reaktionsfläche werden hier überwiegend Kalkhydrate eingesetzt. Der Unterschied zwischen spezifischer Oberfläche und Reaktionsoberfläche ist durch den begrenzenden Einfluß der Knuzendiffusion bedingt.

Zu enge Poren verstopfen schnell, so daß nur ein kleiner Teil der spezifischen Oberfläche an der Reaktion beteiligt ist.

Die HCl- und SO₂-Einbindung im Niedertemperaturbereich wurde in unserem Hause (27) unter statischen Bedingungen bis 500 °C untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Umsatzgeschwindigkeit sehr stark von den Umgebungstemperaturen abhängt. In den Abbildungen 7, 8 und 9 sind die Umsatzgeschwindigkeiten verschiedener Kalkadditive in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für die Reaktionsgase SO₂, HCl und HF + SO₂ aufgezeigt. Aus den Abbildungen läßt sich folgendes ablesen:

Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt die Umsatzgeschwindigkeit für SO₂ und HCl und HCl + SO₂ zu. Für die simultane Abscheidung von HCl + SO₂ waren die Schadgaskonzentrationen so ausgelegt, daß das molare Verhältnis etwa dem für die Schadgasreaktion zu erwartenden Verhältnisse entsprach, da 1 mol des Kalkadditives 2 mol HCl aber nur 1 mol SO₂ zu verbinden vermag. Die Umsatzgeschwindigkeiten für HCl sind bei niedrigen Temperaturen deutlich höher als für SO₂. Die simultane Abscheidung von HCl + SO₂ führt in der Summe zu höheren Umsatzgeschwindigkeiten als die Reaktion mit den Einzelkomponenten erwarten läßt. Die in der Abbildung 9 dargestellten Kurven geben die Abhängigkeit der Gesamtumsatzgeschwindigkeiten von der Temperatur als simultane Abscheidung von SO₂ und HCl an. Diese Darstellung verrät aber wenig über die jeweiligen Reaktionsanteile. In der Tabelle 4 ist daher der Anteil des SO₂ an der Gesamtumsatzgeschwindigkeit im Mittel für die jeweilige Reaktionstemperatur angegeben.

Sieht man von den Angaben bei 150 °C ab, wo wegen der Nähe der Nachweisbarkeitsgrenze der SO₂- und HCl-Bestimmungsmethoden die Fehler bei der Berechnung der Reaktionsanteile sehr hoch sind, so zeigt sich bei allen Proben, daß der Anteil von SO₂ an der Gesamtreaktion zwar unterschiedlich groß ist, mit steigender Temperatur aber plötzlich zunimmt. Die Temperatur, ab der die Umsatzgeschwindigkeit für SO₂ deutlich ansteigt, beträgt 370 - 430 °C. Unterhalb dieser Temperatur dominiert eindeutig die HCl-Reaktion, wie nach

den Ausführungen über die Reihenfolge der Reaktionsfähigkeit der Schadgase mit den Kalkadditiven zu erwarten ist. HCl ist demnach wesentlich reaktionsfähiger als SO₂, jedoch nicht so reaktionsfähig wie SO₃, d.h., in trockenen Systemen wird in technisch, heute üblichen Temperaturbereichen bis 250 °C die Umsatzgeschwindigkeit hauptsächlich von der Reaktion des Additives mit HCl beeinflusst. Da das mit HCl entstehende Reaktionsprodukt Calciumchlorid in diesem Temperaturbereich sehr stabil ist, ist zu vermuten, daß im Temperaturbereich von 350 - 500 °C ein großer Anteil SO₂ mit dem vorhandenen Sauerstoff zu SO₃ reagiert und somit eingesetzt werden kann.

Der Einfluß der unterschiedlichen Umsatzgeschwindigkeiten ist teilweise über die chemische Zusammensetzung der aufgeführten Einsatzprodukte zu erklären. Kalkhydrate mit hohen Anteilen an Kieselsäure und Sesquioxiden weisen in der Regel niedrigere Umsatzgeschwindigkeiten auf, als die Gruppe der reinen Kalkhydrate. Dolomitmalkhydrat zeigt eine dem Kalkhydratanteil deutlich geringere Umsatzgeschwindigkeit als andere Kalkhydrate mit überwiegendem Anteil an Calciumhydroxid. Bezogen auf den geringeren CaO-Anteil ist dies aber beachtlich. Die physikalischen Additiveigenschaften überwiegen, wie bereits gesagt, gegenüber den chemischen. Auf ein spezielles Verfahren zur Schaffung hoher spezifischer Oberflächen (4) wurde bereits hingewiesen.

Trockenadditivverfahren in Kraftwerken

Zur Reinigung von Schwefeldioxid bei der Stein- und Braunkohlefeuerung wird heute bei kleineren Kesselanlagen das sogenannte Trockenadditivverfahren eingesetzt. Bei Temperaturen zwischen 800 - 1100 °C lassen sich Kalkhydrat bzw. Calciumcarbonat als Steinmehl sehr günstig für die Entschwefelung einsetzen. Bei Rauchgasentschwefelung im Niedertemperaturbereich muß für eine wirksame Entschwefelung ersucht werden, in die Nähe des Säuretaupunktes den Prozeß zu steuern. Auch in diesem Bereich haben Kalkhydrate mit großer Oberfläche Vorteile.

5. Rückstände aus Rauchgasreinigungsprozessen

Einen Überblick über die zu erwartende Schwankungsbreite bei der Zusammensetzung von Rückständen aus der Wirbelschichtfeuerung aus dem Quasi-Trockenverfahren zur Entschwefelung sowie dem Quasi-Trockenverfahren bzw. Trockenverfahren bei Müllverbrennungsanlagen geben Röder u.a. (28).

Anhand der Tabelle 5 wird deutlich, daß mit erheblichen Schwankungsbreiten in der Zusammensetzung der Rückstände aus den unterschiedlichen Rauchgasreinigungstechnologien zu rechnen ist. Dies muß vor allem im Hinblick auf die Behandlung und Verwertung dieser Rückstände berücksichtigt werden. Neben der chemischen Zusammensetzung beschäftigt sich U. Eberz (29) auch mit den physikalischen Eigenschaften bei Abstoffen aus der Rauchgasreinigung vor Müllverbrennungsanlagen. In der Tabelle 6 sind die chemischen und röntgenphasenanalytischen Zusammensetzungen einiger Reaktionssalze aus Müllverbrennungsanlagen aufgeführt. Hierbei handelt es sich um Anlagen, in denen die Abgase mittels Sprühsorption bzw. Trockenverfahren gereinigt werden. Je nach Herkunft schwanken insbesondere die Chloridgehalte beträchtlich. Bei den röntgenphasenanalytischen Untersuchungen wurden im wesentlichen folgende Phasen identifiziert:

- Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- Calcit (CaCO_3)
- Anhydrit (CaSO_4)
- basisches Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Quarz (SiO_2)
- Halit (NaCl)
- Hematit (Fe_2O_3)
- Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)

Auffällig ist hierbei, daß bei allen untersuchten Proben die Verbindungen Portlandit und basisches Calciumchlorid nachgewiesen werden konnten. Calciumchlorid selbst bzw. die dazugehörigen Hydrate konnten bei Verfahren der Sprühsorption bzw. des Trockenverfahrens nicht identifiziert werden.

Weitere Untersuchungen an Rückständen aus der Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennung zeigten, daß die mineralogischen und chemischen Zusammensetzungen auch von den Temperaturverhältnissen im Reaktionsreaktor

bestimmt werden. Während beim Trocken- bzw. Quasi-Trockenverfahren im Temperaturbereich ≥ 170 °C vor Abscheider nach eigenen Untersuchungen ein basisches Mischsalz ($\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gefunden wurde, zeigten Untersuchungen an einem Reaktionsprodukt aus einer Sprühabsorption bei einer Abscheidung des Reaktionssalzes vor Gewebefilter bei 140 °C hohe Anteile von Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

5.1 Weitere Behandlung der Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen

Müllverbrennungsanlagen:

Die aus den Rauchgasreinigungsanlagen hinter Müllverbrennungsanlagen anfallenden vorwiegend calciumchloridhaltigen Rückstände müssen sehr differenziert betrachtet werden. Während beim Naßwaschverfahren und Vorhandensein größerer Vorfluter, das von Schwermetallen befreite chloridhaltige Abwasser eingeleitet werden kann, liegen die Probleme beim Trocken- bzw. Quasi-Trockenverfahren anders. Die oberflächliche Ablagerung auf Deponien führt bei kleinen Vorflutern durch die hohen Salzbelastungen zu Problemen und sollte deshalb vermieden werden. Eine Ablagerung in Salzstöcken und Kavernen ist deshalb sinnvoll.

Wir selber werden uns im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsvorhabens mit der Fragestellung der Charakterisierung und Wiederverwertung dieser Stoffe beschäftigen. Dabei soll das Calciumchlorid aus den Rückständen ausgewaschen werden und als Material für den Winterdienst erprobt werden. In den verbleibenden Rückständen kann der nicht umgesetzte Kalk reaktiviert werden und der verbleibende Rest an Schwermetallen, Calciumsulfat, Calciumsulfit, Calciumfluorid wird deponiert. Eine oberflächliche Deponierung calciumchloridhaltiger Rückstände ist nach Untersuchungen durch Verfestigung mit Zement möglich (28).

Rauchgasentschwefelung:

Naßwaschverfahren:

Auf die anfallenden Gipsprodukte aus dem Naßwaschverfahren wird in diesem Referat nicht eingegangen. Diese Produkte haben Einsatz-

möglichkeiten in der Bau- und Zementindustrie, wobei abzuwarten ist, ob der Markt die in 1988 anfallenden Mengen unterbringen kann.

Sprühsorptionsverfahren:

Die Frage nach der Beurteilung und Verwertung der aus der Sprühsorption anfallenden Endprodukte ist in der Bundesrepublik Deutschland noch nicht geklärt, obwohl Erfahrungen in den USA über Anlagen, die nach diesem Verfahren betrieben werden, vorliegen. Die Endprodukte werden dort als Verfüllungsmaterial eingesetzt (30, 31). Diese Verfahrenstechnik ist auf die Verhältnisse in der Bundesrepublik Deutschland nicht ohne weiteres übertragbar. Denkbare Endproduktverwertungsmöglichkeiten könnten gegeben sein durch:

1. Einsatz in der Naß-REA zur vollständigen Gipsbildung und Nutzung des Freikalkanteiles
2. im Straßenbau zur Bodenverbesserung bzw. Bodenstabilisierung
3. zur Behandlung industrieller Abstoffe
4. zur Landverfüllung

Direktentschwefelungsprodukte:

Zur Entsorgung der bei der Entschwefelung von Braun- und Steinkohlekraftwerken nach dem TAV-Verfahren anfallenden Abstoffe schlagen Hüller und Dietl (32) vor, das puzzolane Abbindevermögen des Endproduktes zur Verfestigung zu nutzen. Diese bereits im Kraftwerk in Schwandorf gewonnenen Erkenntnisse werden derzeit auch im Bereich der Rheinischen Braunkohle diskutiert. Auch Untersuchungen von Lotze und Wargalla (33) zeigen die Möglichkeit auf, sulfathaltige Aschen aus der zirkulierenden Wirbelschicht hydraulisch zu verfestigen. Überlegungen derartige Produkte zur Verfestigung anderer Abstoffe zu nutzen sind bislang nicht veröffentlicht worden.

Neben der Verwertung dieser REA-Endprodukte ist aufgrund der anfallenden Menge auch eine Eignung zur Zwischenlagerung bzw. zur endgültigen Ablagerung untersucht worden. Über die Deponiefreundlichkeit dieser Produkte liegen Untersuchungen von Minnich (30) vor. Untersuchungen von (29) zeigen, daß mittels Verfestigung über Zement eine problemlose und umweltfreundliche Ablagerung ebenfalls ohne Beeinträchtigung der Umwelt ermöglicht werden kann

6. Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von Haus- und Sondermüll, von Stein-, von Braunkohle sowie von Öl müssen die Belange der Luftreinhaltung und des Gewässerschutzes in immer größeren Maße berücksichtigt werden. Unter dem Aspekt wird mit dem Einsatz von Kalk bei der Rauchgasreinigung ein erheblicher Beitrag zur Minimierung der Umweltbelastung geleistet. Die anfallenden Rückstände müssen ordnungsgemäß beseitigt werden. Bei der Müllverbrennung erscheint eine Abtrennung und Wiederverwertung des wasserlöslichen Calciumchlorides sinnvoll. Bei der Rauchgasentschwefelung werden in den Großfeuerungsanlagen die SO_2 -haltigen Rauchgase zu Gips umgesetzt, der in der Bau- und Zementindustrie wiederverwertet werden kann. Die Endprodukte aus Sprühsorptions- und Trockenadditivverfahren sind momentan sehr schwierig als Recyclingmaterial zu verwenden. Hier kann aber der Kalkanteil für puzzolane Reaktionen genutzt werden und in Verbindung mit anderen hydraulisch wirkenden Stoffen eine nicht Umwelt belastende Deponie errichtet werden.

Bei allen Verfahren der Abgasreinigung wird, außer bei den Naßwaschverfahren zur Rauchgasentschwefelung, als Additiv Kalkhydrat entweder als Suspension oder in Pulverform zur Trockensorption genutzt. Die Kalkindustrie kann aufgrund praktischer Erfahrungswerte und eigener Untersuchungen den Betreibern optimale Kalkprodukte zur Verfügung stellen.

Durch neuere Entwicklung in verschiedenen Mitgliedswerken werden spezielle Kalke für den Bereich der Abgasreinigung hergestellt, die im Hinblick auf die Additivmenge und der daraus resultierenden Abfallmenge eine weitere Optimierung der Verfahren zulassen.

Literatur:

- (1) Stumpf, Th.; Hennicke, H.W.; Roeder, A.: Das Reaktionsverhalten von Carbonatgesteinsmehlen in sauren, insbesondere schwefelsauren Lösungen. Teil I: Ein praxisnahes Meßverfahren zur Ermittlung der Auflösegeschwindigkeit.
Zement-Kalk-Gips (ZKG), 37. (1984), H. 5, S. 262 - 268

- (2) Stumpf, Th.; Hennicke, H.W., Roeder, A.: Das Reaktionsverhalten von Carbonatgesteinsmehlen in sauren, insbesondere schwefelsauren Lösungen, Teil II: Wichtige Einflußgrößen sowie Messungen an unterschiedlichen Carbonatgesteinsmehlen für die Rauchgasentschwefelung.
Zement-Kalk-Gips (ZKG), 37. (1984), H. 9, S. 454 - 461
- (3) Prüfverfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Karbonatgesteinsmehlen für die nasse Rauchgasreinigung. Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V., Köln, 1987
- (4) Hennicke, H.W.; König, W.; Roeder, A.; Schmitz, F.; Stumpf, Th.: Trockengelöschtes Kalkhydrat mit großer Oberfläche - ein wirksames Reagenz zur Abgasreinigung.
Teil II: Aufbau und Betrieb der Kleinproduktionsanlage, Betriebsergebnisse aus Versuchen zur Trockensorption von Schadstoffen aus unterschiedlichen Abgasen.
Zement-Kalk-Gips (ZKG), 39. (1986), H. 5, S. 251 - 258
- (5) N.N.: Verbände der Elektrizitätswirtschaft und der Gipsindustrie. Verwaltungskonzept für die Reststoffe aus kohlekraftwerken/Gips aus der Rauchgasentschwefelung.
VGB Kraftwerkstechnik, 66. (1986), H. 4, S. 377 - 385
- (6) Kunz, P.: Eignung von Steinkohleaschen im Betonbau.
TIZ-Fachberichte, Vol. 109, Nr. 6 (1985), S. 418 - 421
- (7) Lotze, J.G.; Wargalla, G.: Kenndaten und Verwertungsmöglichkeiten von Aschen aus einer Feuerungsanlage mit zirkulierender Wirbelschicht.
Teil II: Eignung und Anwendung in der Bauwirtschaft.
Zement-Kalk-Gips (ZKG), 38. (1985), H. 7, S. 374 - 378
- (8) Dr. Sune-Bengtsson-Interview: Die Gips-Alternative: Deponie oder Anhydrit.
Energie, 36. (1984), H. 6, Juni

- (9) König, W.: Rauchgasreinigung nach Müllverbrennungsanlagen. Vortrag anlässlich des Ausstellerseminars zur ENVITEC 1983 in Düsseldorf des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie e.V.
- (10) Marnet, C.; Kassebohm, B.; Bewerunge, J.: Das quasi-trockene Rauchgasreinigungssystem Düsseldorf am Beispiel der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf. Müllverbrennung und Rauchgasreinigung, E. Freitag Verlag für Umwelttechnik, Berlin 1983
- (11) Glinka, W.: Trockensorptionsverfahren - MVA Oberhausen. II. Symposium Rauchgasreinigung am 29. Nov. 1983, Deutsche Babcock AG, Oberhausen
- (12) Mosch, H.: Die Auswahl von Schadgasbindungsverfahren für Müllverbrennungsanlagen. Müllverbrennung und Rauchgasreinigung, E. Freitag Verlag für Umwelttechnik, Berlin 1983
- (13) Hartweck, W.; Fahlenkamp, B.; Thousig Møller, J.: Abgasreinigung hinter Abfallverbrennungsanlagen durch eine Sprühsorptionsanlage. Veranstaltung der GVC-VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen am 14. Mai 1984 in Koblenz zum Thema "Abwasserfreie Rauchgasreinigung hinter Abfallverbrennungsanlagen".
- (14) Schuch, P.G.: Trockensorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid aus Rauchgasen in einer halbtechnischen Versuchsanlage. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2907, Fachgruppe Umwelt/Verkehr, 1980
- (15) Mohrenstecher, H.; Heilmann, G.: Meßergebnisse und Erfahrungen mit einer trockenen Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennung. Veranstaltung der GVC-VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen am 14. Mai 1984 in Koblenz zum Thema "Abwasserfreie Rauchgasreinigung hinter Abfallverbrennungsanlagen"

- (16) Graf, R.; Wittmann, E.: Rauchgasreinigung mit einer zirkulierenden Wirbelschicht hinter dem Müllkraftwerk Schwandorf.
Veranstaltung der GVC-VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen am 14. Mai 1984 in Koblenz zum Thema "Abwasserfreie Rauchgasreinigung hinter Abfallverbrennungsanlagen"
- (17) Fahlenkamp, H.: Verminderung der Schadgasemissionen aus Müllverbrennungsanlagen mittels Trockensorption - Gewinnung von Energie und Material aus Rückständen und Abfällen.
E. Freitag Verlag für Umwelttechnik, Berlin 1982
- (18) Mehlmann, M.; Schopf, N.; Jeschar, R.; Scholz, R.: Untersuchung der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung. Teil 2: Dynamisches Verfahren
Forschungsbericht Kalk und Mörtel e.V., Köln, (1987)
- (19) Keller, H.G.; Eberz, U.: Schwermetallbestimmungen in Kalkprodukten für den Umweltschutz.
Vortrag anlässlich des 3. CAS am 18.3. - 21.3.1985 in Koblenz
- (20) Zeigler, G.A.: Untersuchung nach Literaturergebnissen über die Ausscheidung von Schwermetallspuren durch Kalkfällung.
National Lime Association 1977 (Deutsche Übersetzung: Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.)
- (21) Lewis, C.J.; Boynton, R.S.: Säureneutralisation mit Kalk - für Umweltschutz und Produktionsprozesse.
National Lime Association 1976 (Deutsche Übersetzung: Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie).
- (22) Keller, H.G.; Mehlmann, M.; Peschen, N.: Sulfatkonzentrationen in sauren Abwässern - Untersuchungen zur Senkung durch Zugabe von Kalkhydrat und Calciumaluminaten.
Galvanotechnik, H. 2 (1987), Band 78
- (23) Kästle, H.; Schuster, G.; Peschen, N.: Weitergehende Untersuchungen zur Sulfatabscheidung mit Kalk/Calciumaluminaten in Abwässern.
abwassertechnik, H. 6/87 (in Vorbereitung)

- (24) Reimann, D.O.: Schwermetallreduzierung im Rauchgaswaschwasser durch TMT-15-Zugabe - Erfahrungen auf dem MHKW Bamberg. Müllverbrennung und Rauchgasreinigung,
E. Freitag Verlag für Umwelttechnik, Berlin 1983
- (25) Wittneben, U.: Untersuchungen zur Reaktionsfähigkeit und Viskosität wäßriger Kalkhydratsuspensionen.
Dissertation an der RWTH Aachen, November 1980
- (26) Becker, H.; v. Zander, H.: Über die Neutralisationsgeschwindigkeit von naß oder trocken gelöschten Kalkhydraten in Abhängigkeit von deren Herstellungsbedingungen.
Zement-Kalk-Gips (ZKG), (1976), H. 8, S. 381 - 387
- (27) Mehlmann, M.: Untersuchung der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung. Teil 1: Statisches Verfahren.
Forschungsbericht Nr. 1/85, Forschungsgemeinschaft der Deutschen Kalkindustrie e.V., Köln
- (28) Roeder, A.; Hennecke, P.; Strathmann, J.; Radermacher, G.: Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf 2 Monodeponien
Müll und Abfall, H. Nr. 7/87, S. 277 - 287
- (29) Eberz, U.: Chemische und physikalische Eigenschaften von Abstoffen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen.
Kurzbericht Nr. 3/87, Institut für Kalk- und Mörtelforschung e.V., Köln
- (30) Minnich, L.J.: The Roll of Lime in Disposal and Utilization of Utility wastes, Converrece Proceedmgs "Effective List of Lime" For Flue Gas Desulfurization
Denor Colorado, 27. - 28. Sept. 1983
- (31) Ireland, P.A.; Keeth, R.J.: Economic Comparison of Wet Vs Drey Flue Gas Desulfurization, Conference Proceedmgs "Effective List of Lime"
Denor, Colorado, 27. - 28. Sept. 1983

- (32) Hüller, R.; Dietl, R.: Aufbereitung und Entsorgung von Kraftwerkstoffen
"Zement-Kalk-Gips" 37. (1984), Nr. 10, S. 534 - 539
- (33) Lotze, J.; Wargalla, G.: Kenndaten und Verwertungsmöglichkeiten von Aschen aus einer Feuerungsanlage mit zirkulierender Wirbelschicht.
Teil 1: Verfahrenstechnik und Charakterisierung
"Zement-Kalk-Gips" 38. (1985), Nr. 5, S. 239 ff
Teil 2: Eignung und Anwendung in der Bundesrepublik
"Zement-Kalk-Gips" 38. (1985), Nr. 7, S. 374 ff.

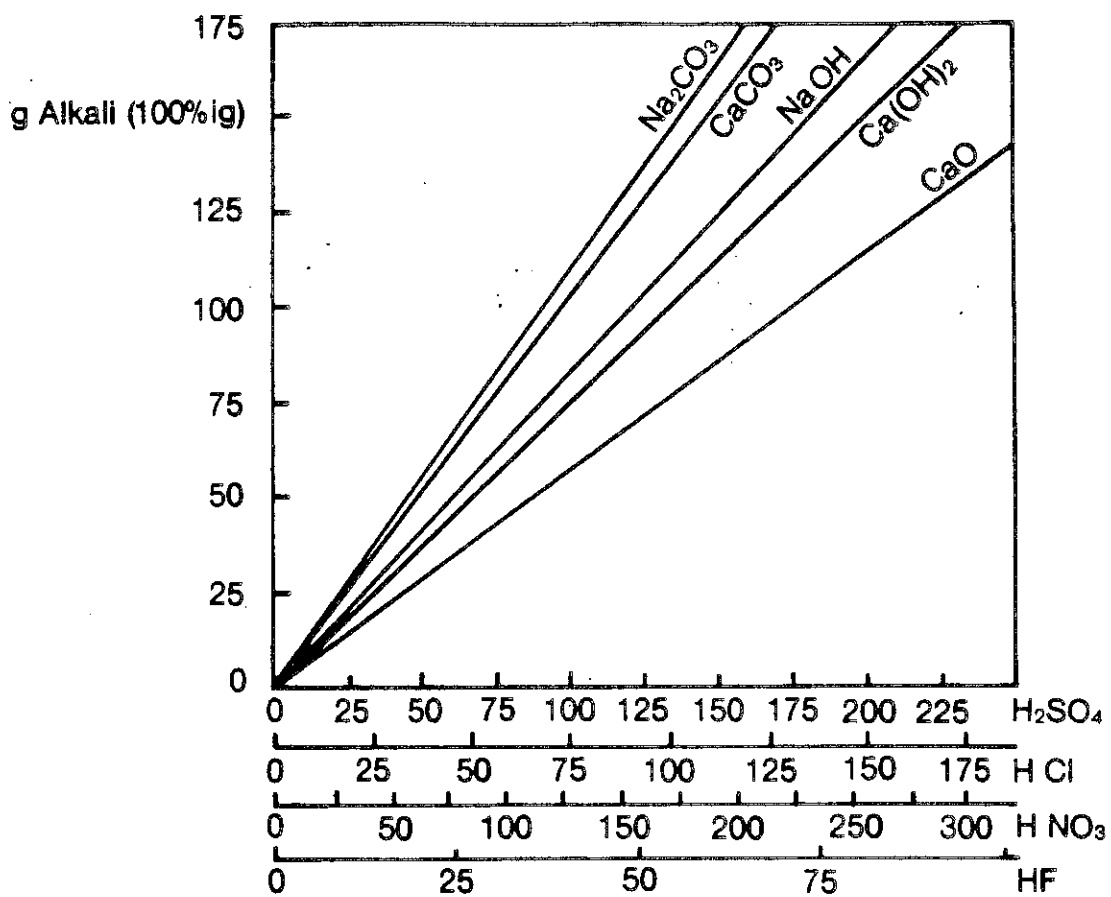


Abb. 1: Äquivalente Mengen der wichtigsten Säuren und Alkalien
(aus Hartinger, L., Taschenbuch der Abwasserbehandlung)

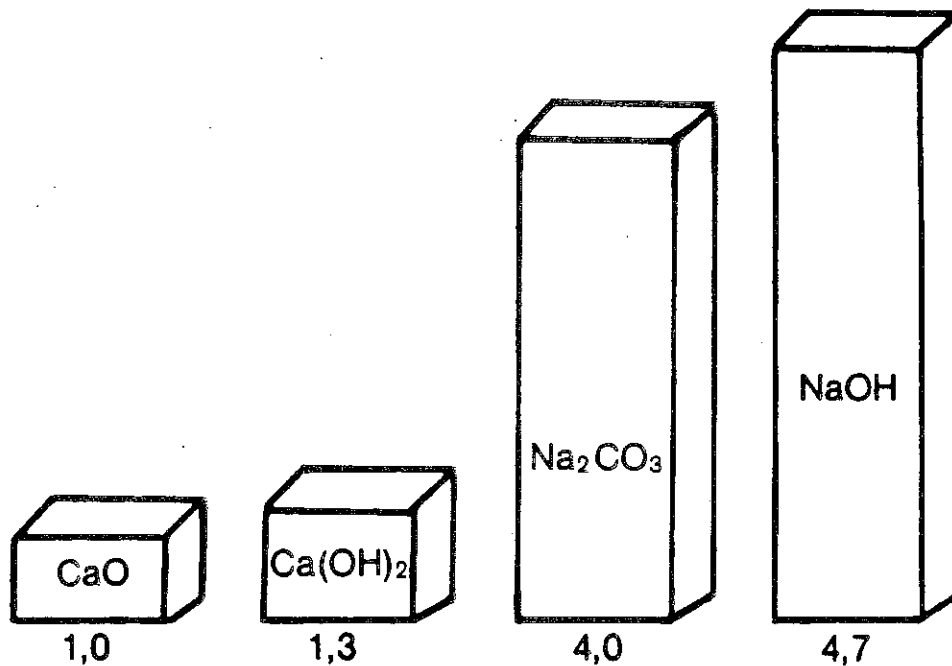


Abb. 2: Kostenvergleich verschiedener Neutralisationsmittel unter Berücksichtigung des Verbrauchs (Bezug CaO = 1)

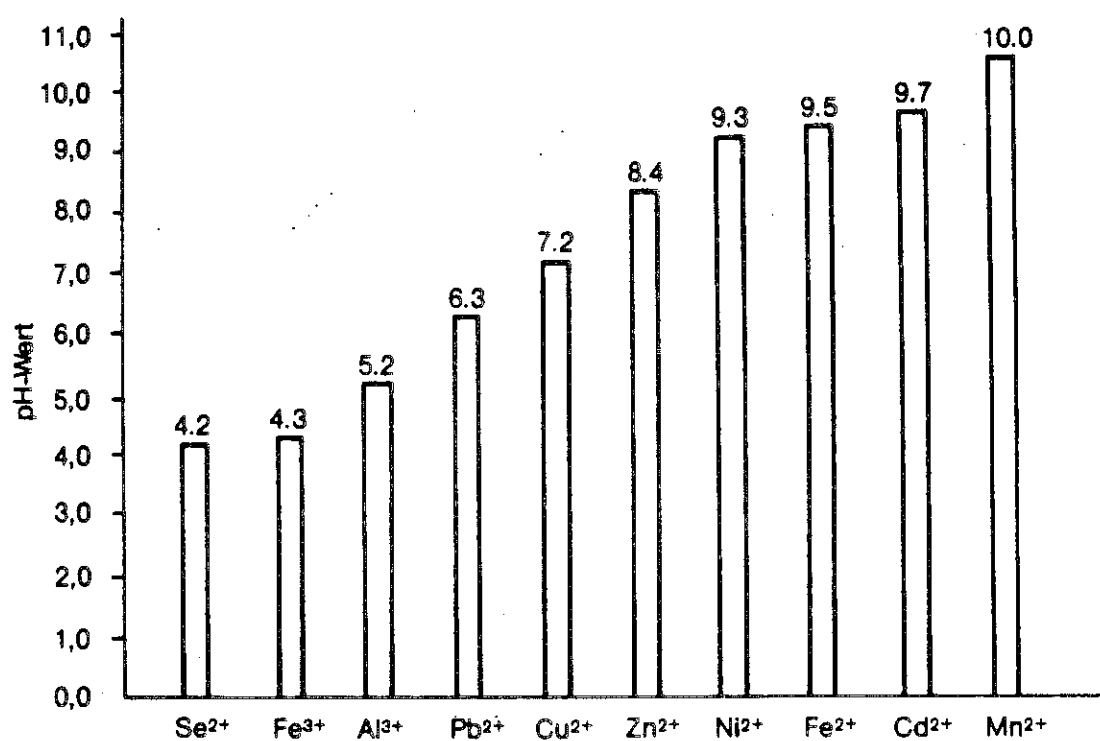


Abb. 3: Mindest-pH-Werte für die vollständige Ausfällung von Metallionen als Hydroxide

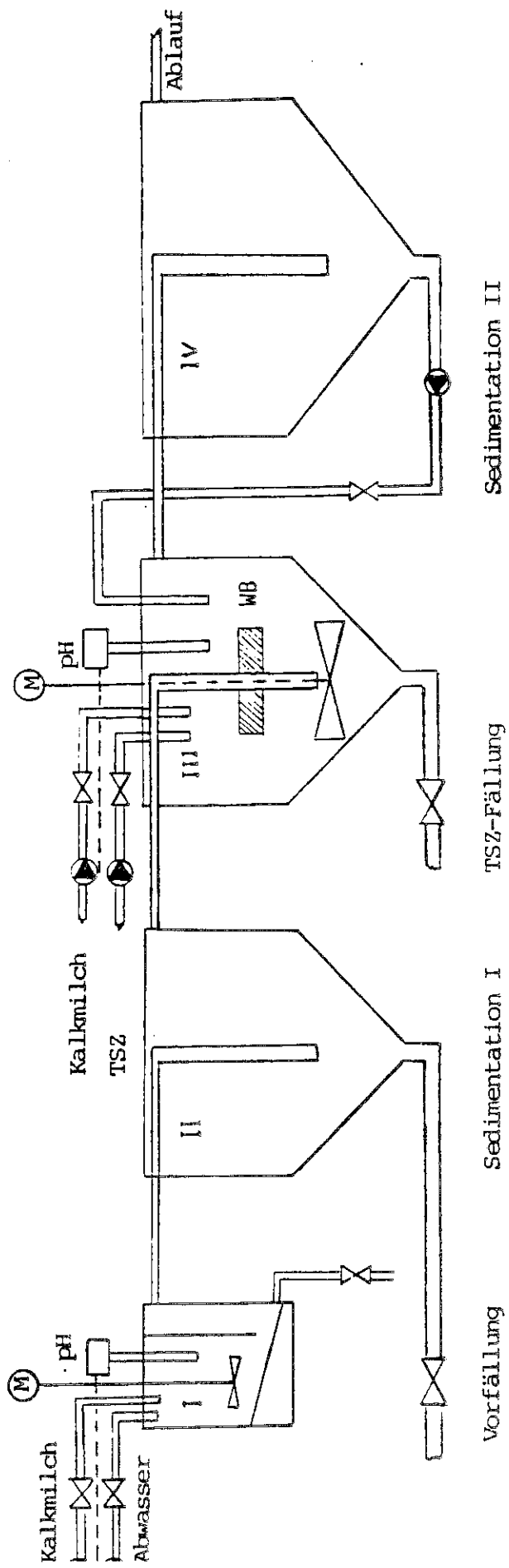
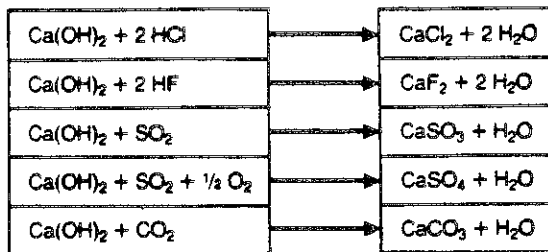


Abbildung 4: Schema einer weitergehenden Sulfatabscheidung mittels Kalk/Calciumaluminaten



Reaktionsfähigkeit:
$\text{SO}_3 > \text{HF} > \text{HCl} > \text{SO}_2 > \text{CO}_2$
Molekülhäufigkeit im Volumenelement:
$\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 \gg \text{HCl} > \text{SO}_2 > \text{HF} > \text{SO}_3$

Abb. 5: Reaktivität und Reaktionswahrscheinlichkeit

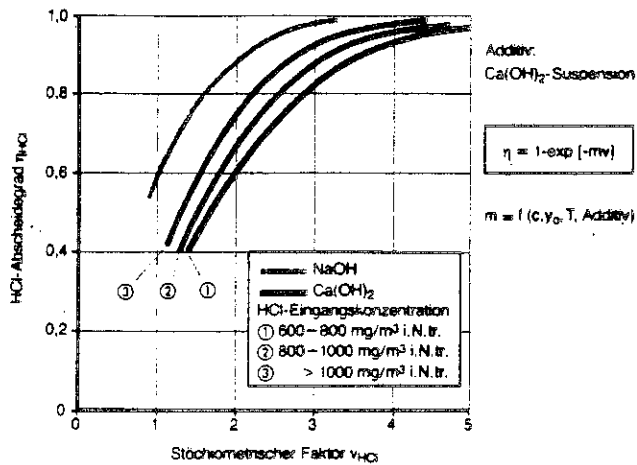


Abb. 6: Einfluß des Additivs und der HCl-Konzentration

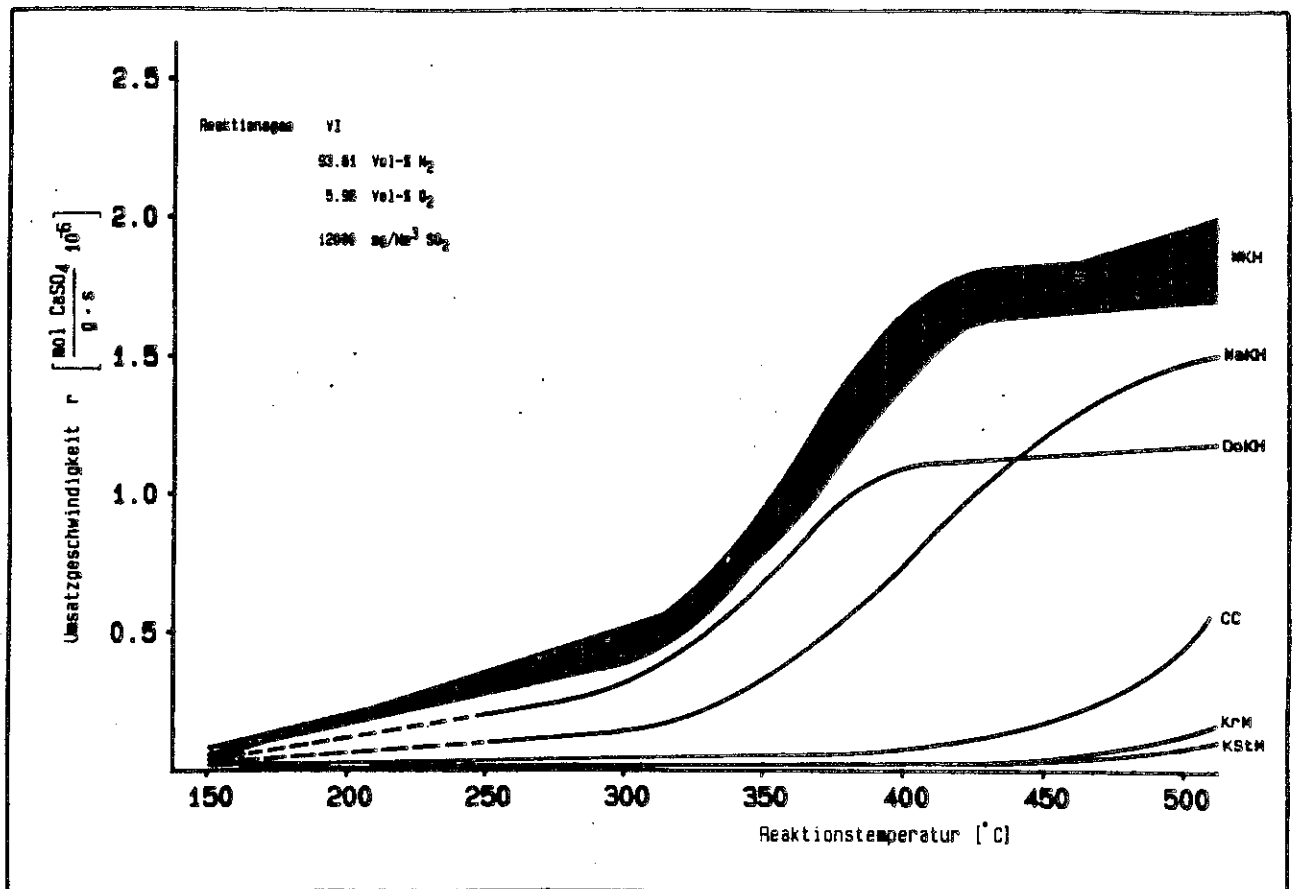


Abb. 7: Umsatzgeschwindigkeit r der Kalkadditive in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Reaktionsgas SO_2)

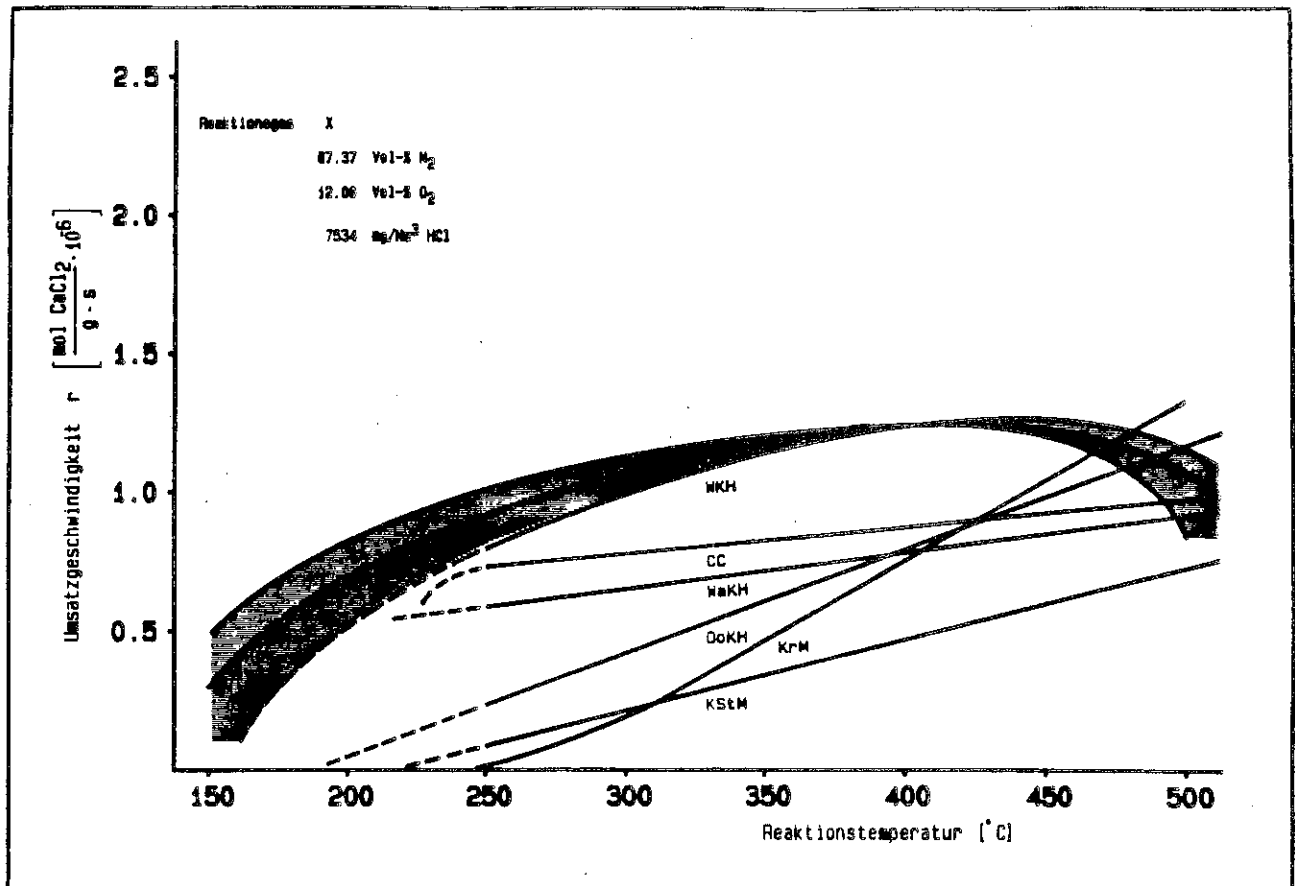


Abb. 8: Umsatzgeschwindigkeit r der Kalkadditive in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Reaktionsgas HCl)

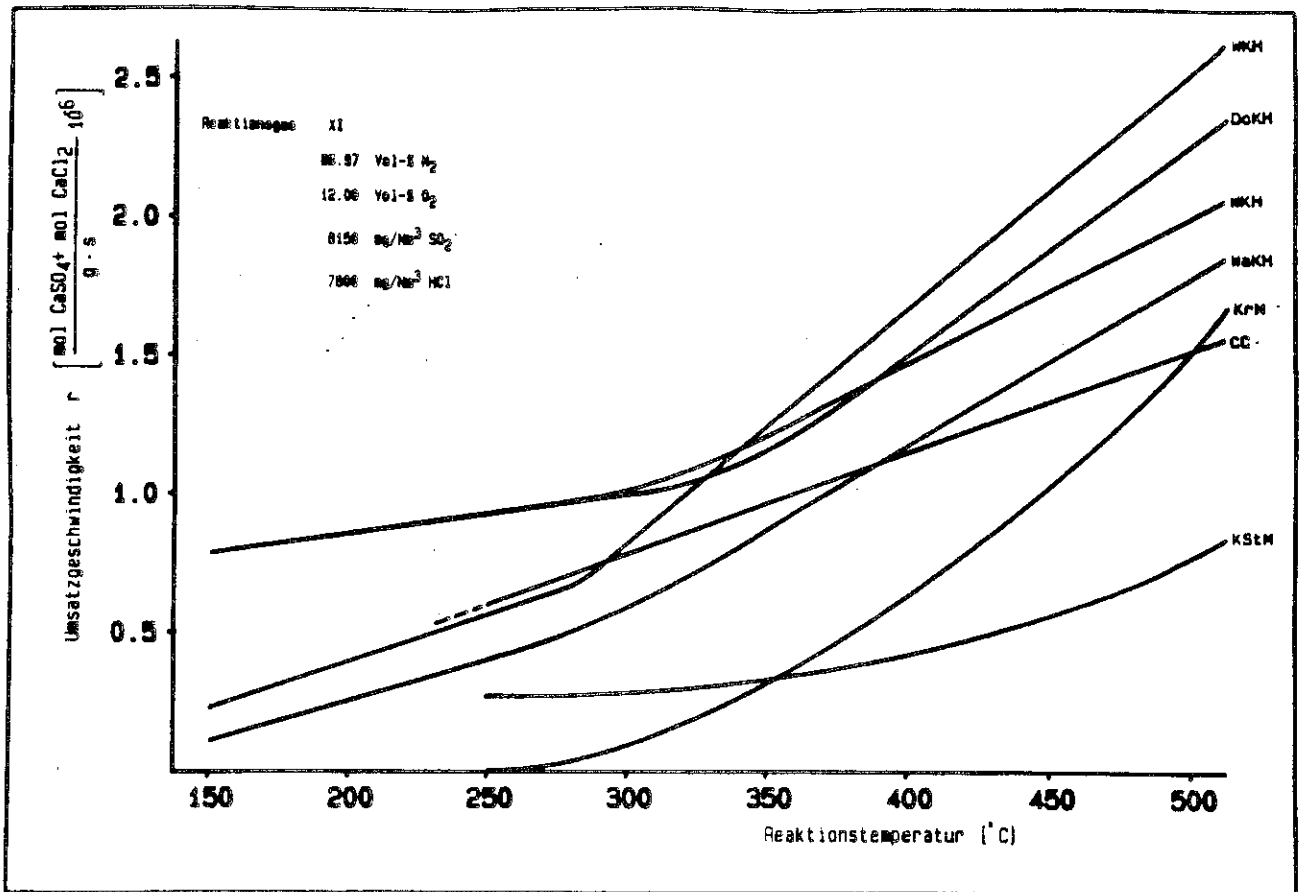


Abb. 9: Umsatzgeschwindigkeit r der Kalkadditive in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Reaktionsgas SO_2 und HCl)

Tabelle 1: Verfahren zur Abgasreinigung mit Kalkprodukten

Verbrennung von	Schadstoffe	Verfahren der Abgasreinigung	Rückstände	Verwertung	Sorbens
Haus- und Sondermüll	HCl, SO ₂ , HF	Naß	Cl ⁻ -haltiges Waschwasser/Schlamm		CaO/Ca(OH) ₂
Stein-, Braunkohle, Öl	SO ₂ , HCl	Quasi-Trocken Trocken	Cl ⁻ -haltige Rückstände	Bau- und Gipsindustrie	CaO/Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂
		Naß			
		Quasi-Trocken	Calciumsulfat (CaSO ₃ ·H ₂ O)	Deponie?	CaO/Ca(OH) ₂
		Trockenadditiv (TAV)	Calciumsulfat/Sulfat, CaO-haltige Flugaschen	Deponie?	Ca(OH) ₂ CaCO ₃
		Wirbelschicht (WS + ZMS)	CaO-haltige Flugaschen	Deponie?	CaCO ₃ / Ca(OH) ₂

Tabelle 2: Anforderungen an Weißkalk zur Wasseraufbereitung

Bestimmungsgröße	Weißfeinkalk	Weißstückkalk	Weißkalkhydrat
Aussehen der wäßrigen Lösung	farblos	farblos	farblos
Neutralisationsäquivalent [OH ⁻] des wasserlöslichen Anteils mol/kg	≥28,5	≥28,5	≥22,7
Massenanteil an Magnesium [Mg ²⁺] g/kg	≤15	≤15	≤12
Massenanteil an Sulfat [SO ₄ ²⁻] g/kg	≤10	≤10	≤8
Siebrückstände auf Drahtsiebböden nach DIN 4188 Teil 1 0,63 [Trockensiebung] 0,1 [Naßsiebung]	entfällt ≤30	entfällt entfällt	0 ≤24

Tabelle 3: Schwermetallgehalte in Kalkprodukten

Element	Mittlerer Gehalt in mg/kg in Kalksteinen bzw. Karbonaten nach BVK	Gehalt in mg/kg in Turekian u. Wedepohl	Höchstzulässiger Grenzwert nach LZVV
As	0, 29	1	<3
Cu	1, 7	4	
Cr	1, 2	11	
Pb	4, 8	9	<10
Tl	<0, 05	0, 0x	
Ni	<2, 3	20	
Hg	<0, 05	0, 04	
Zn	13, 6	20	<25
Cu + Zn			<50

-ZVV - Lebensmittelzusatzstoffverkehrsordnung

Tabelle 4: Vergleichende Untersuchungen zwischen

a) aus Branntkalk in technischen Löschanlagen hergestellter Kalkmilch und
 b) Kalkmilch aus standardisiertem Löschverfahren (NLK)

Kennzeichnung des Löschverfahrens	Technische Löschanlage spez. Oberfläche (m ² /g)	Reaktivität mittels Naßlöschkurvenverfahren unter Verwendung von Löschwasser a.d. techn. Anlage spez. Oberfl. (m ² /g)	t _u (min)	T _{max} (°C)	spez. Oberfl. (m ² /g)	t _u (min)	T _{max} (°C)
<u>Pastenlöscher</u>							
I a	1,25 (128)	1,05 (108)	4,5	72,0	0,98 (100)	3,7	70,8
I b	1,19 (99)	1,07 (89)	4,7	58,9	1,20 (100)	5,6	53,3
II	1,14 (110)	-	-	-	1,31 (100)	3,2	72,8
III	0,96 (114)	0,66 (79)	9,5	72,1	0,84 (100)	8,1	68,1
<u>Chargenlöscher</u>							
IV	0,50 (83)	0,59 (98)	19,5	69,6	0,60 (100)	17,9	66,8
V	0,66 (110)	0,60 (100)	15,9	72,3	0,60 (100)	17,9	66,8
VI	1,04 (150)	0,69 (100)	14,5	72,4	0,69 (100)	13,3	70,4
VII	0,81 (62)	1,05 (80)	2,5	78,6	1,31 (100)	2,2	71,9
VIII	-	0,68 (76)	4,7	74,8	0,89 (100)	4,7	70,8
<u>Durchlauflöscher</u>							
IX	1,04 (144)	0,71 (98)	25,2	56,0	0,72 (100)	25,0	54,7
X	1,43 (142)	0,95 (94)	8,3	61,0	1,01 (100)	9,8	59,6
XI	1,01 (176)	0,57 (100)	17,5	66,1	0,57 (100)	15,5	60,9

Die Werte in Klammern beziehen sich auf Prozent

Tabelle 5: Erwartete Schwankungsbreiten der Zusammensetzung der Hauptbestandteile in %

	Wirbelschicht- (MS-) Aschen	Kraftwerks- (KW-)Stäube (calciumsulfit- haltig)	Müllverbrennungs (MVA-)Stäube (calciumchlorid- haltig)
CaO	5 - 20	30 - 60	30 - 60
MgO	0 - 3	0 - 2	0,5 - 20
SiO ₂	25 - 60	2 - 39	10 - 30
Al ₂ O ₃	15 - 35	1 - 15	2 - 20
Fe ₂ O ₃	5 - 15	1 - 10	
Me ₂ O	2 - 6	0,5 - 5	0 - 10
SO ₃	2 - 8	5 - 20	2 - 10
SO ₂	0 - 1	3 - 15	0 - 5
Cl ⁻	0 - 0,5	0 - 3	5 - 20
F ⁻	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 2

Tabelle 6: Chemische und röntgenphasenanalytische Zusammensetzung einiger Reaktionssalze aus Müllverbrennungsanlagen

Probe Nr.	Chemische Analyse [Gew.-%]				CO ₂	Röntgenphasenanalytische Zusammensetzung
	Cl ⁻	CaO	SO ₃	GV _{1000°C}		
H 1	2,4	57,8	11,4	22,5	5,3	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄ , CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O
H 2	10,2					-----
Hn 3	7,1	18,6				SiO ₂ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , CaO, NaCl, KCl,
H 4	12,3	33,0	4,9	17,7	8,8	Ca(OH) ₂ , CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O, SiO ₂ , CaSO ₄ , CaCO ₃ , CaSO ₄ ·0,5H ₂ O, Fe ₂ O ₃ , NaCl
G 5	13,5					Ca(OH) ₂ , CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O, KCl, NaCl, CaSO ₄ ·0,5H ₂ O, CaSO ₄ , CaCO ₃
Hn 6	21	61,5	0,7	20,3	3,2	CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
H 7	14,3					Ca(OH) ₂ , CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O, SiO ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄ , Fe ₂ O ₃ , KCl, NaCl